

Визначення високих квазігідростатичних тисків до 7 ГПа при температурі до 1400 °С з використанням резистивних датчиків**С. О. Івахненко, В. В. Лисаковський, О. В. Савіцький, А. В. Бурчення**

Для шестипуансонних пресових установок розроблений диференціальний метод вимірювання високих квазігідростатических тисків шляхом побудови характеристики навантаження $p=f(Q)$, де p – значення тиску в квазігідростатичній комірці високого тиску, Q – зусилля преса. Тиск в осередку вимірюється з використанням вимірювання різниці температури поліморфних перетворень в $Co(\alpha \rightarrow \beta)$ і $Fe(\alpha \rightarrow \gamma)$, плавлення Ag і Cu ; вимірювання проведені методом резистометрії. В якості вихідних даних використані, добре вивчені раніше на p , T -діаграмах лінії фазових переходів в залізі і кобальті в діапазонах $p=4-7$ ГПа і $T=500-700$ °С. Для цього ж діапазону тисків при температурі 1150–1400 °С криві плавлення міді і срібла.

База вихідних даних представлена в аналітичному вигляді і дозволила застосувати її для визначення тиску в комірці при високих температурах за значеннями величин диференціальної різниці температур ΔT_d . Експериментально виміряно для розроблених в даній роботі датчиків $Co^{\alpha-\beta}$ - $Fe^{\alpha-\gamma}$ і $Ag^{пл.}-Cu^{пл.}$; описані особливості складання диференціальних датчиків та їх електричних з'єднань для проведення процесу вимірювання величин ΔT_d . Розроблено конструкції комірок високого тиску для проведення експериментів по вимірюванню ΔT_d за допомогою термопар та схеми фіксування зміни опору датчиків при фазових перетвореннях.

Застосована методика дозволяє визначати тиск в квазігідростатичних комірках шестипуансонних апаратів шляхом побудови характеристик навантаження. Основними перевагами розробленого методу вимірювання квазігідростатических тисків за допомогою резистометрії є його відносна простота та значне збільшення точності визначення тиску. Точність зростає через взаємне знищення поправок впливу тиску і паразитних складових на величину термо-ЕРС термопар при використанні резистивних датчиків $Co-Fe$ і $Ag-Cu$.

Отримані дані можна використовувати для контролю і визначення тисків в комірках шестипуансонних пресових установок з діаметром плунжера 560–950 мм

Ключові слова: високий квазігідростатичних тиск, шестипуансонний апарат високого тиску, резистивний датчик тиску

1. Введение

Высокие квазигидростатические давления широко используют в науке и промышленности для изготовления различных сверхтвердых материалов [1]. Для создания квазигидростатических условий сжатия необходимо применение

аппаратов высокого давления (АВД), большинство из которых работают по принципу сжимаемой прокладки [2]. При работе с АВД типов «белт», «тороид», «барс», шестипуансонный АВД кубического типа и др. [3] важным является построение нагрузочной характеристики. Ее использование позволяет оценить уровень давлений в рабочей ячейке, а также определить эффективность сжатия контейнера. Для определения значений давлений в рабочих ячейках таких аппаратов используются нагрузочные характеристики, которые строят при комнатной температуре по фиксированным точкам превращения в висмуте, талии, барии, а также в некоторых полупроводниках [4]. Такие градуировки показывают, что величины давлений при этом существенно отличаются от значений давлений, создаваемых при тех же усилиях нагружения АВД в разогретом состоянии. Так, при температуре 1000–1400 °С в ячейках высокого давления может превышать давление, определенное из нагрузочной характеристики при комнатной температуре, на 30–40 % [5]. Особенно существенно это обстоятельство при проведении исследований с необходимостью проведения прецизионного контроля давления – например, при выращивании структурно совершенных монокристаллов алмазов на затравке. В литературных данных [6, 7] информация о проведении исследований по построению нагрузочных характеристик в шестипуансонных АВД для определения давления при повышенной температуре, а также его градуировка, ранее не проводились, потому проведение таких исследований является актуальными.

2. Анализ литературных данных и постановка задачи

Согласно общеизвестной методике [6], построение нагрузочной характеристики осуществляется путем фиксирования изменения электрического сопротивления реперных материалов, которое обусловлено протеканием фазовых превращений при высоком давлении. В качестве реперных материалов обычно используют висмут, талий, барий, а также некоторые полупроводники (PbTe, PbSe) [4]. Особенностью методики, изложенной в работе [6], является то, что определение фазовых превращений в реперных материалах необходимо проводить при комнатной температуре. Это условие не позволяет учитывать прирост давления за счет термического расширения материалов ячейки в ходе ее резистивного нагрева [7]. Согласно данным, изложенным в [7], в зависимости от материалов ячейки, прирост давления может составлять 30–40 %. Результаты исследований, описанные в [7], показывают, что величины давлений при этом существенно отличаются от значений, получаемых при тех же усилиях нагружения АВД в разогретом состоянии. Отклонения от значений стандартной нагрузочной характеристики в результате влияния температур порядка 1000–1400 °С может достигать 30–40 %. В связи с этим, очевидным является то, что использование такого подхода не позволяет корректно оценить значения высоких давлений при воздействии высоких температур. Причиной этого является то, что в случае использования стандартных калибрантов отсутствует поправка влияния высоких температур. А построение поправочных характеристик при высоких

температурах для этих калибрантов требует разработки дополнительных методик, которые должны учитывать многофакторность фазовых превращений, что является очень трудоемкой и не целесообразной задачей. Особенно важным является построением нагрузочной характеристики для шестипуансонных АВД кубического типа, поскольку именно для АВД данного типа информация отсутствует. Это обстоятельство обусловлено тем, что в силу конструкционных особенностей измерение высоких давлений при комнатной температуре в ячейках данного аппарата возможно лишь до ~ 4 ГПа [5, 8]. В связи с этим завод-изготовитель шестипуансонных аппаратов высокого давления рекомендует проводить нагрузку этих аппаратов с параллельным нагреванием контейнера [8]. Не соблюдение этого требования приводит к разрушению твердосплавных пуансонов, применяемых для процессов сжатия в процессе разгрузки АВД.

Также существуют большие трудности по созданию цепи измерения, получаемых данных при выводе контактов из контейнера высокого давления. В большинстве случаев вывод концов датчиков производится внутри сжимаемой прокладки [9]. Однако при работе с шестипуансонными АВД использование этого метода не представляется возможным. Причиной этого является то, что при использовании такой схемы подключения происходит разрыв цепи измерения за счет больших значений упругопластической деформации в местах вытекания сдавливаемой прокладки.

Построение нагрузочных характеристик при комнатной температуре для некоторых типов одноступенчатых аппаратах невозможно при значениях давлений выше 3–4 ГПа. Так, работа с китайскими шестипуансонными прессами предполагает, что при достижении таких величин давлений указанного уровня необходимо обеспечивать нагрев контейнеров путем повышения температуры в ячейке до 600–1000 °С. Такое нагревание контейнеров необходимо для улучшения пластичности и текучести материалов контейнеров, формирующих сжимаемую прокладку АВД при нагружении аппарата. В связи с этим завод-изготовитель шестипуансонных аппаратуры высокого давления не рекомендует работу без нагревания контейнера [8]. Не соблюдение этого требования приводит к разрушению твердосплавных пуансонов, применяемых для процессов сжатия в процессе разгрузки АВД. По этой причине значения давлений выше ~ 4 ГПа при работе с аппаратурой этого типа являются неконтролируемыми и неопределенными.

Для построения нагрузочной характеристики при высоких температурах можно использовать тщательно изученные линии равновесия полиморфных превращений и плавления на их фазовых p, T -диаграммах, таких элементов, как Bi , Fe , Si , Cu , Ag , Au [4]. В этом случае возникает потребность проведения измерений температуры; точность таких измерений влияет на определение значений давлений; они зависят от степени влияния давления на термо-ЭДС термопар. Также на показатели термопар зависят от величин паразитных ЭДС возникающих в случаях, если подключение выводов термопарных датчиков производится через твердосплавные пуансоны и другие металлические детали, обеспечивающих нагружение и сжатие контейнера. Для термопар хромель-

алюмель и платина-платинородий такие отклонения показаний за счет приложения высоких давлений могут достигать порядка $\sim 50^\circ$ при $p=5-6$ ГПа и $T=1000-1400$ °С [10, 11]. Произвести учет паразитных составляющих термо-ЭДС в таких условиях чрезвычайно трудно.

Существенно большую точность определения давления с использованием фазовых превращений при высоких температурах позволяет обеспечить применения дифференциального метода [12]. В основании его лежит определение давлений по разнице между фазовыми переходами двух выбранных элементов в необходимых интервалах p и T [16–18]. Для применения дифференциального метода измерения давления до настоящего времени применялся дифференциальный термический анализ (ДТА). Этот метод предполагает использование образцов объемом несколько мм³ для фиксирования фазовых превращений в них с помощью термопар, которые позволяют определять тепловые эффекты в них [6, 8]. Методика ДТА конструктивно является достаточно сложной и трудоемкой, и по этой причине не находит широкого применения для определения давления дифференциальным способом в квазигидростатической аппаратуре, работающей по принципу сжимаемой прокладки.

В связи с этим целесообразным является разработка методики, которая позволила бы с лёгкостью определять значения высоких давлений в ячейке при воздействии высоких температур. Определение высоких давлений особенно важно для получения сверхтвёрдых материалов высокого качества при использовании шестипуансонного АД.

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования является разработка методики измерения давления с учетом влияния высоких температур в многопуансонном АД на примере CS-VII [8]. Это даст возможность более точно оценивать условия, создаваемые внутри ячейки высокого давления, что позволит проводить исследования в контролируемых условиях, а также улучшить качество производства сверхтвёрдых материалов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработать электрическую схему датчика высокого давления при воздействии высоких температур;
- построить нагрузочную характеристику для шестипуансонного АД CS-VII и оценить степень погрешности при использовании предложенной методики определения давления.

4. Метод исследования фазовых превращений при высоком давлении

Методика резистометрии позволяет фиксировать температуры фазовых превращений, необходимых для определения давления дифференциальным способом при высоких температурах для датчиков, представляющих собой пары элементов Co–Fe и Ag–Cu.

Рабочая схема аппарата высокого давления модели CS-VII переведена на рис. 1. Твердосплавные пуансоны пресса модели CS-VII (рис. 1) представляют

собой усеченные четырехгранные пирамиды с плоской нажимной площадкой 46x46 мм и четырьмя наклонными гранями. Эти грани последовательно примыкают к каждой стороне нажимной плоскости под углом 46° с последующим изменением угла до $41,5^\circ$ к цилиндрической оси пунсона.

Контейнер пресса CS-VII (рис. 2), предназначенный для сжатия ячейки высокого давления, имел форму куба со стороной 58 мм и изготовлен из прессованного пирофиллита. Контейнер имеет цилиндрическое отверстие диаметром 44 мм для размещения рабочей ячейки высокого давления.

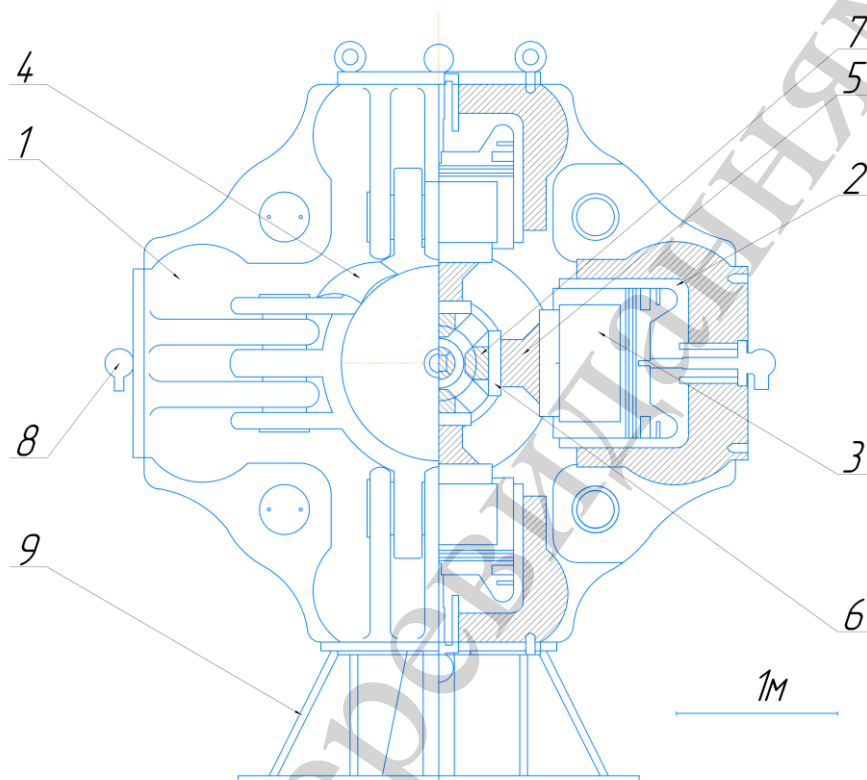


Рис. 1. Общий вид пресса CS-VII[6]: 1 – станина пресса, состоящая из шести плунжерных деталей корпуса, обеспечивающих перемещение пунсонов в трех взаимоперпендикулярных направлениях; 2 – цилиндр для создания высокого давления рабочей жидкости (масло); 3 – поршень; 4 – защитный экран рабочего пространства; 5 – опорные плиты; 6 – охлаждающая обойма нажимного пуансона; 7 – твердосплавный пуансон; 8 – клапан для подачи масла; 9 – опорная стойка

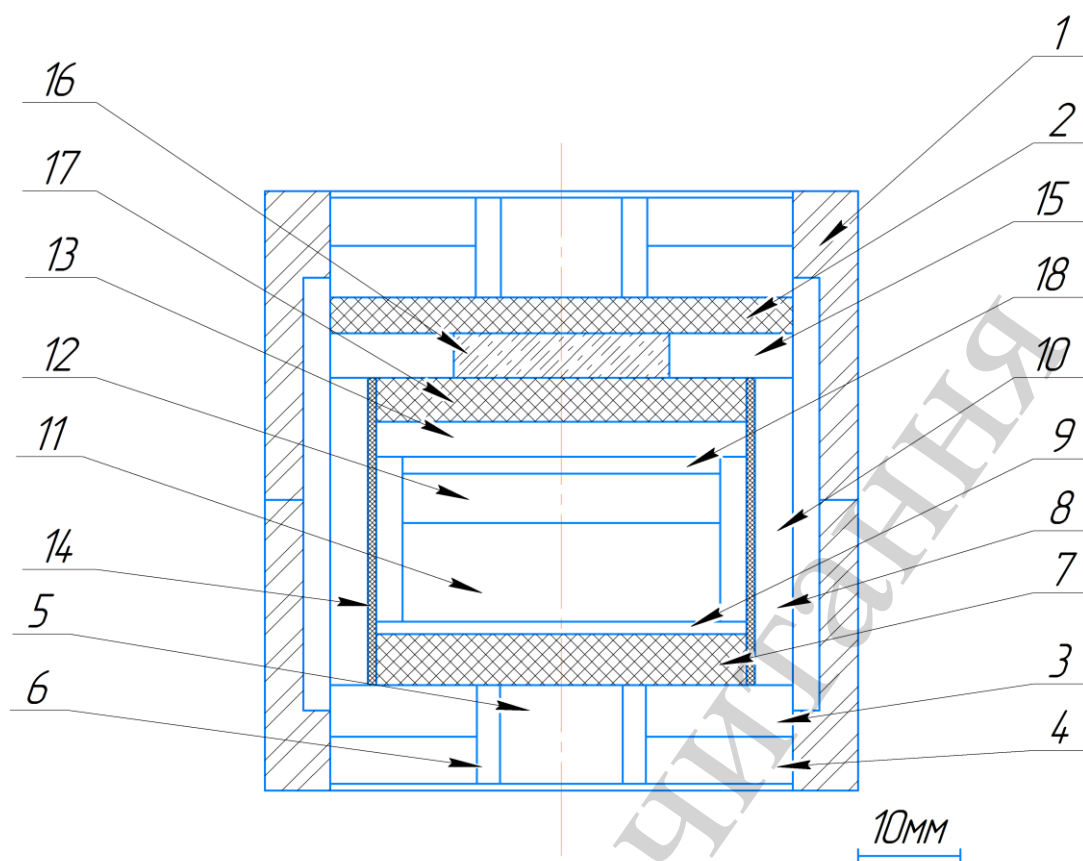


Рис. 2. Схема ячейки высокого давления в кубическом контейнере шестипуансонного АВД CS-VII для определения значений превращений в датчиках Co-Fe или Ag-Cu: 1 – полукубы 58x58x29 мм с доломитовой вставкой и осевым отверстием Ø44мм; 2 – графитовый токораспределительный диск; 3 – теплоизолирующее доломитовое кольцо; 4 – теплоизолирующее пиррофиллитовое кольцо; 5 – теплоизолирующий доломитовый диск; 6 – стальной токоподвод; 7, 17 – графитовый токораспределительный диск; 8 – теплоизолирующая втулка из CsCl; 9, 13 – диски из CsCl; 10 – кольцо из CsCl; 11 – сплав-растворитель углерода; 12 – источник углерода, графит; 14 – цилиндрически графитовый нагреватель; 15 – теплоизолирующее кольцо из CsCl-ZrO₂; 16 – нагревательный элемент из смеси графита и ZrO₂; 18 – место размещения датчика в ячейке

Система управления прессом CS-VII была специально разработана для обеспечения возможности регулирования в широких пределах скорости нагрева рабочих ячеек, измерения температур с помощью термопар ХА и ПП1. Также была реализована система программируемого охлаждения твердосплавных пуансонов путем изменения протока хладагента в контуре его циркуляции.

5. Выбор исходных данных и конструкции измерительных ячеек

Для построения нагрузочных характеристик пресса были разработаны две измерительные ячейки, позволяющие, проводить измерение давления в

шестипуансонных аппаратах с использованием датчиков, представляющих собой пары специально подобранных элементов – Co–Fe и Ag–Cu. Эти измерительные ячейки были использованы для определения высокого квазигидростатического давления в диапазоне 4–7 ГПа и высоких температурах.

Результаты исследований [16–19] температур фазовых превращений в кобальте и железе под влиянием давления приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения температур фазовых превращений в Co и Fe при приложенном давлении по результатам [16–19]

p , ГПа	$T(\alpha \rightarrow \beta\text{-Co})$, °C	$T(\alpha \rightarrow \gamma\text{-Fe})$, °C
0	455	915,7
4	551	663,7
5	570	633,2
6	587	576,1

Как видно из табл. 1, существует смещение значений температур от давления.

Резистивный контроль давления при высоких температурах по линиям полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \beta\text{-Co}$ и $\alpha \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ с помощью датчика Co–Fe возможно осуществить исходя из следующих соображений.

Зависимость перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в кобальте и $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе от давления достаточно точно определена в работах [16–19]. Обобщение этих данных путем их полиномиальной аппроксимации и экстраполяции до 7 ГПа позволили получить аналитический вид линий этих превращений:

$$T_{\alpha-\beta}^{\text{Co}} = 455 + 28 \times p - 1 \times p^2, \quad (1)$$

$$T_{\alpha-\gamma}^{\text{Fe}} = 915,675 + 33,12 \times p - 109,736 \times p^2 + 39,934 \times p^3 - 5,815 \times p^4 + 0,299 \times p^5, \quad (2)$$

где T – температура в °C; p – давление в ГПа

Пересечение кривых функций $T(p)$ твердофазных превращений для $\text{Co}^{\alpha-\beta}$ и $\text{Fe}^{\alpha-\gamma}$ (рис. 3) определено из интерполяционных данных в точке $p=5,86$ ГПа, $T=585$ °C. До этого значения величина дифференциальной разницы $\Delta T_d^{\text{Co-Fe}}$ уменьшается, после чего возрастает по абсолютной величине.

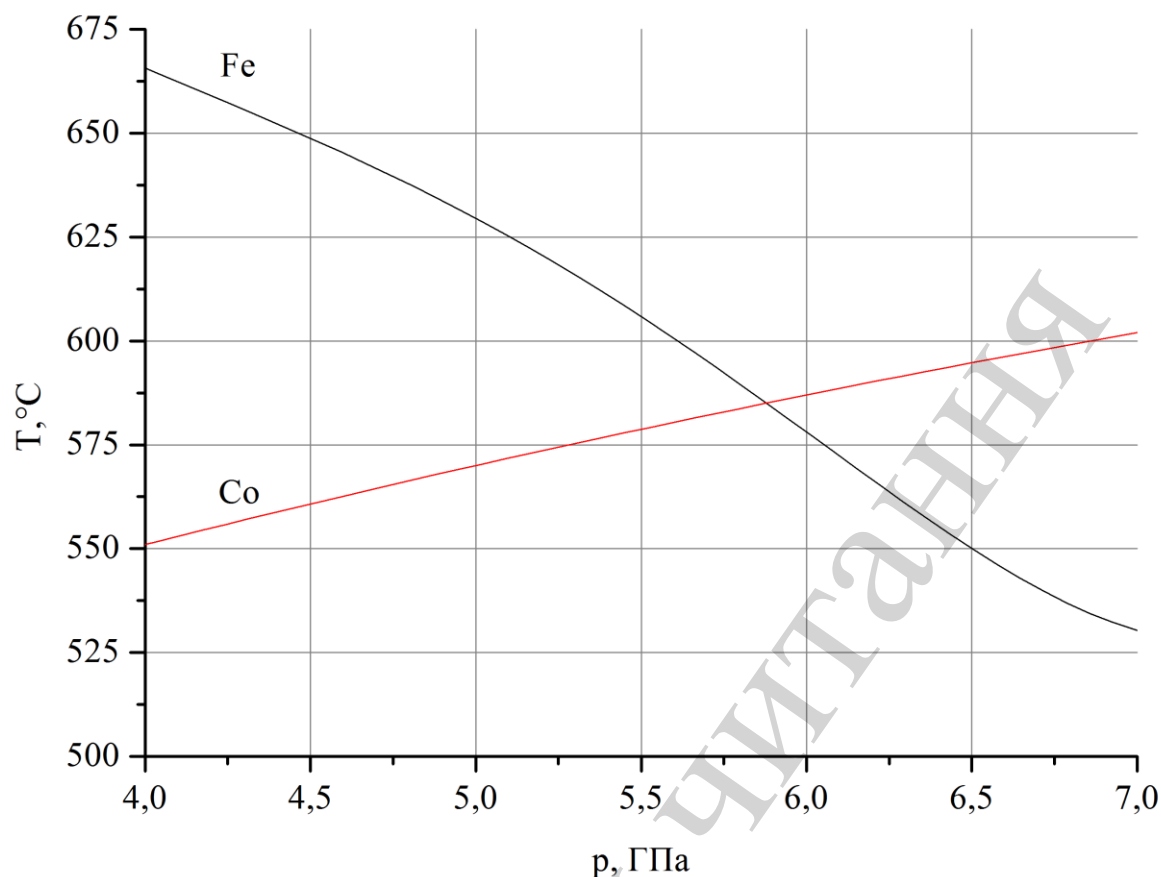


Рис. 3. Зависимости температуры фазовых превращений в кобальте и железе от давления, полученные путем обобщения и интерполяции экспериментальных данных [16–19]

Исходя из выражений (1) и (2), аналитически была определена дифференциальная разница ΔT_d между превращениями в кобальте и железе как функция давления:

$$\Delta T_d^{\text{Co-Fe}} = -460,675 + 5,127 \times p + 108,736 \times p^2 - 39,934 \times p^3 + 5,815 \times p^4 - 0,299 \times p^5, \quad (3)$$

где T – температура в °C; p – давление в ГПа.

Для определения дифференциальной разницы $\Delta T_d^{\text{Ag-Cu}}$ как функции давления для кривых плавления Ag и Cu были использованы экспериментальные данные из работы [20] (табл. 2), которая была выполнена с применением прецизионной аппаратуры типа поршень-цилиндр

Таблица 2

Значения температур плавления серебра и меди при давлении по результатам [20]

p , ГПа	$T_{\text{пл.}}(\text{Ag})$, °C	$T_{\text{пл.}}(\text{Cu})$, °C
0	959,0	1082,8
4	1184,3	1231,4
5	1234,5	1265,2
6	1282,4	1297,6

$$T_L^{\text{Ag}} = 958,9 + 61,182 \times p - 1,211 \times p^2, \quad (4)$$

$$T_L^{\text{Cu}} = 1082 + 40,179 \times p - 0,707 \times p^2, \quad (5)$$

$$\Delta T_d^{\text{Ag-Cu}} = -123,1 + 21,003 \times p - 0,504 \times p^2, \quad (6)$$

где T – температура в °C; p – давление в ГПа.

Разница температур плавления меди и серебра в диапазоне давления 4÷7 ГПа составляет 0,75÷123 °C, рис. 4.

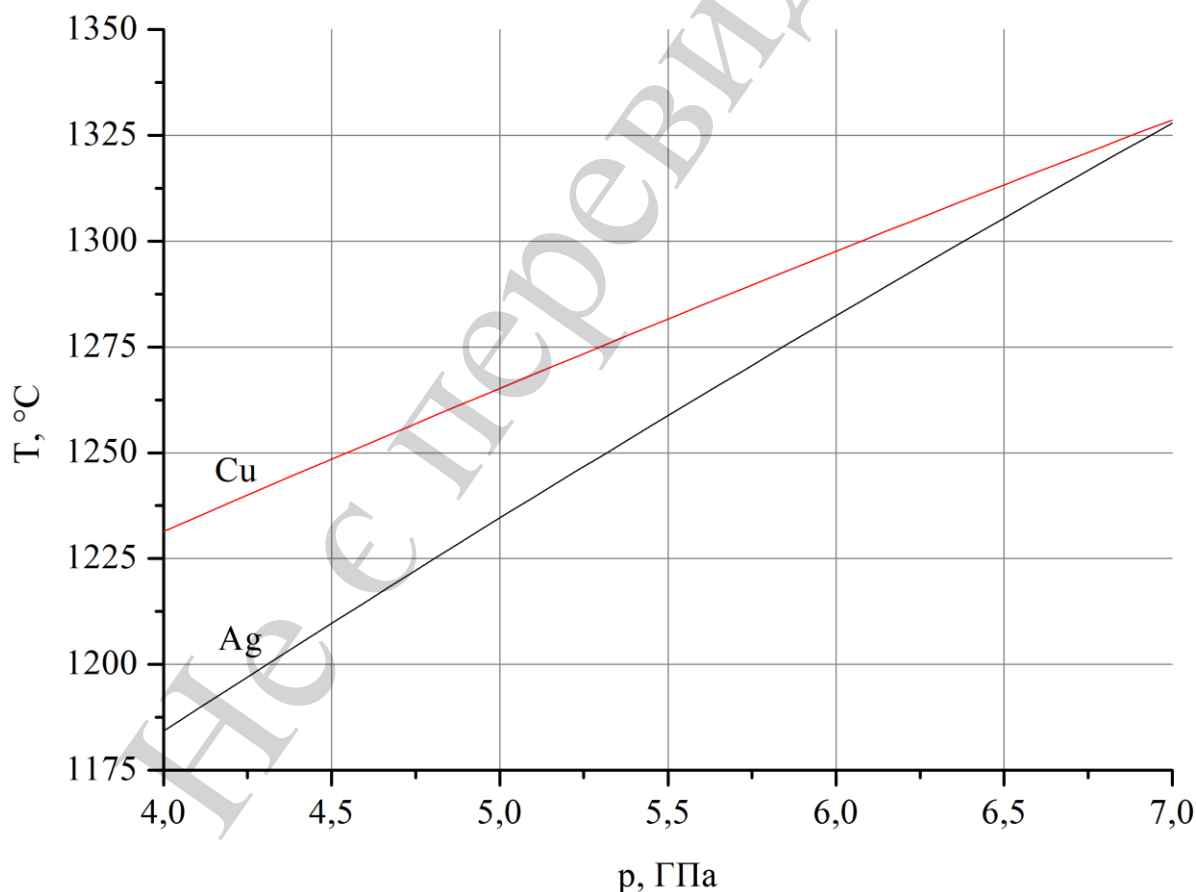


Рис. 4. Зависимости температуры плавления от давления, полученные в работе [20] путем обобщения и интерполяции экспериментальных данных

Таким образом, если использовать зависимости $\Delta p=f(T)$ для датчиков $\text{Co}^{\alpha-\beta}$ - $\text{Fe}^{\alpha-\gamma}$, то построение нагрузочной характеристики позволяет определить градуировочные точки в интервале $T=500\text{--}670\text{ }^{\circ}\text{C}$. А для датчика $\text{Ag}^{\text{пл}}\text{--Cu}^{\text{пл}}$ применение зависимости $\Delta p=f(T)$ дает возможность получить градуировочные точки в интервале $T=1180\text{--}1330\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Применение приведенных формул (3) и (6) позволяют получить кривые дифференциальной разницы фазовых превращений $\text{Co}^{\alpha-\beta}\text{--Fe}^{\alpha-\gamma}$ и $\text{Ag}^{\text{пл}}\text{--Cu}^{\text{пл}}$ от давления, которые в интервале значений давлений $4\div 7\text{ ГПа}$ приобретают вид, представленный на рис. 5.

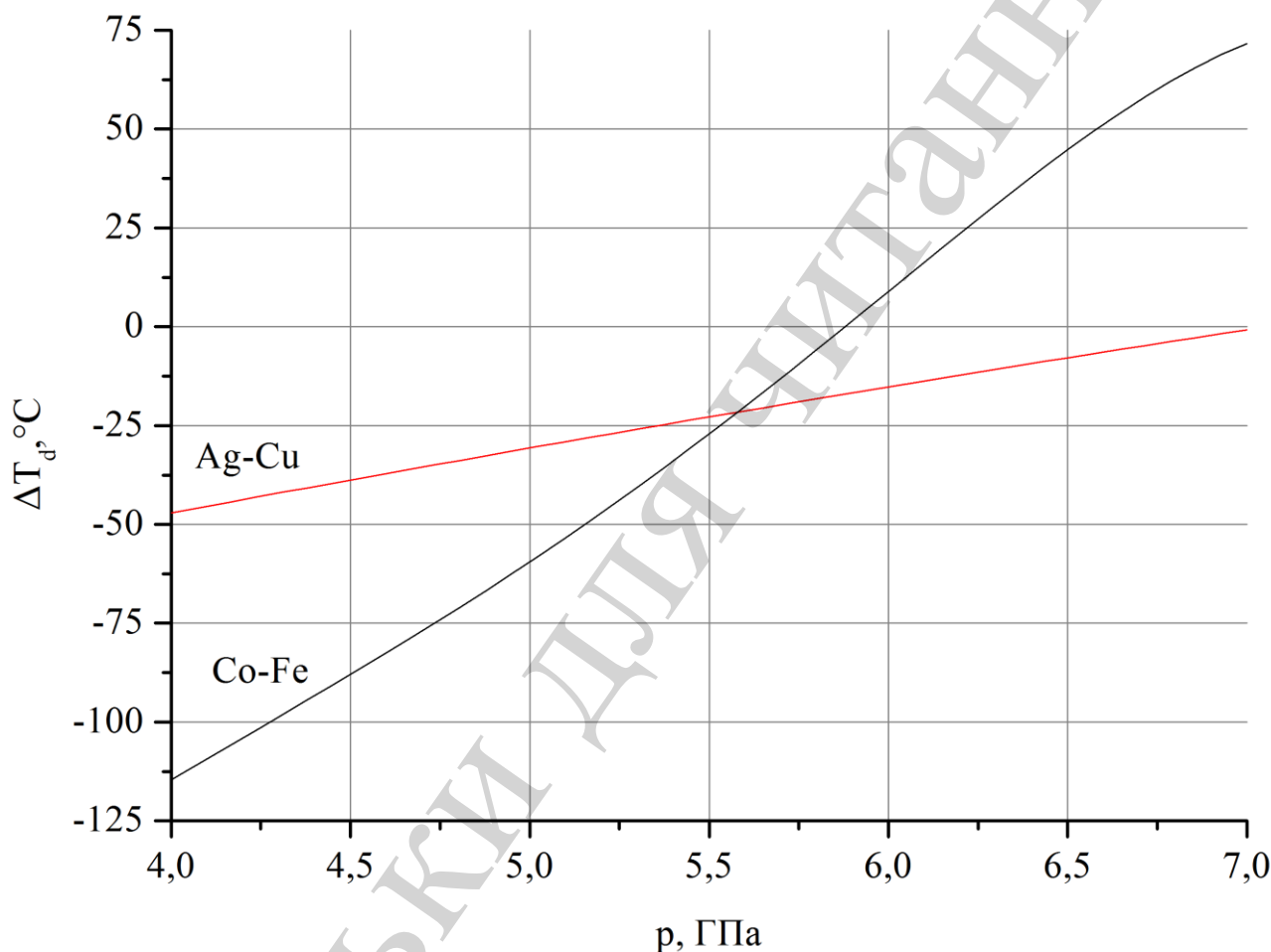


Рис. 5. Зависимости ΔT_d для датчиков давления $\text{Co}\text{--Fe}$ и $\text{Ag}\text{--Cu}$ от давления

Уравнения (1), (2), (4) и (5), а также зависимости графиков на рис. 3–5, были получены путем интерполяции данных из источников [16–20] при помощи программного обеспечения OriginPro.

Все приведенные уравнения имеют вид:

$$T = T_0 + b_1 \times p + b_2 \times p^2 + \dots + b_n \times p^n, \quad (7)$$

где T – значение температуры в °C при давлении, p – давление в ГПа, T_0 – значение температуры при атмосферном давлении, b_1, b_2, b_n – коэффициенты поправки влияния давления на температуру [20].

Внешний вид уравнений (1)–(6) согласуется с внешним видом уравнения (7), приведенного в работе [20], а также приведены аргументы необходимости использования температурной поправки давления. В табл. 3 приведены некоторые значения работы [20].

Таблица 3

Значения температур плавления золота, серебра и меди при давлении с поправкой и без поправки[20]

p , ГПа	Au		Ag		Cu	
	С поправкой	Без поправки	С поправкой	Без поправки	С поправкой	Без поправки
0	1062,0	1062,0	959,0	959	1082,8	1082,8
0,5	1089,5	1090,9	988,0	989,3	1100,0	1101,4
2,0	1173,1	1178,0	1072,0	1077,0	1153,0	1158,5
3,5	1254,8	1262,7	1150,0	1158,0	1206,5	1214,5
5,5	1352,1	1362,9	1248,0	1259,2	1271,5	1282,5
6,5	1392,4	1404,2	1292,0	1304,4	1298,0	1310,0

Для построения нагрузочной характеристики были разработаны измерительные ячейки следующих конструкций.

Ячейка Co–Fe. Схема сборки датчика Co–Fe, расположение термопары и измерительных проводов приведено на рис. 6.

Датчик Co–Fe представляет собой соединенные между собой отрезки проволоки железа и кобальта равной длины $L \sim 60$ мм и диаметром 0,3 мм, расположенные в одной плоскости на поверхности диска из хлористого цезия. Концы проводов соединены с медными контактами, которые изолированы от графитового нагревателя и подсоединены к двум из шести твердосплавным пуансонам аппарата высокого давления, через которые не проходит цепь нагрева ячейки. Внутри контура, который создают в измерительной ячейке провода из Co и Fe (рис. 6), располагается термопара хромель-алюмель ($\varnothing 0,3$ мм), которая изолирована от проводов датчика и графитового нагревателя. Спай термопары находится на расстоянии ~ 1 –2 мм от места соединения проводов кобальта и железа, концы термопары подсоединены к двум другим твердосплавным пуансонам шестипуансонного аппарата, которые также не используются для электрического нагрева ячейки. Четыре пуансона, которые используются для проведения измерений электросопротивления датчика Co–Fe и регистрации показаний термопары, электрически изолированы от всех остальных металлических деталей пресса.

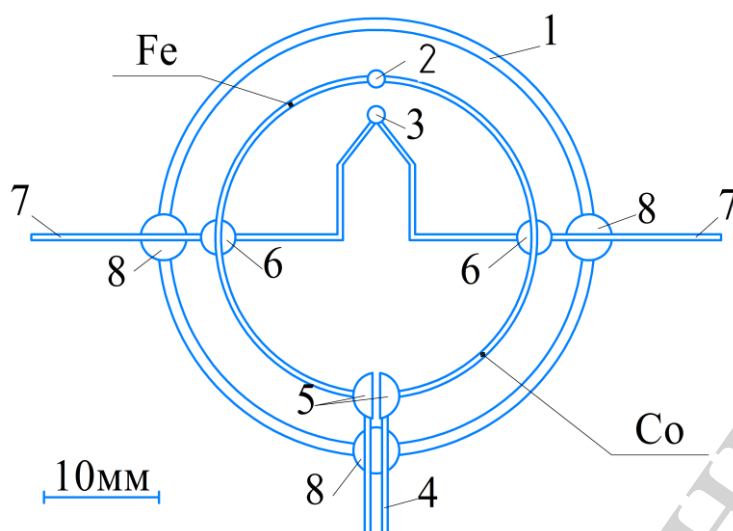


Рис. 6. Схема ячейки измерения давления датчиком Co-Fe (диаметральный разрез нагревателя): 1 – графитовый нагреватель; 2 – прижимной контакт проводов Co и Fe; 3 – спай термопары ХА; 4 – выводы датчика Co-Fe (электротехническая медь для контакта с пуансонами пресса); 5 – молибденовый контакт; 6 – изоляция проводов термопары от проводов датчика (хлористый цезий), 7 – выводы термопары для контакта с пуансонами; 8 – электроизоляция проводов термопары от графитового нагревателя

Принципиальная электрическая схема датчика Co-Fe приведена на рис. 7; провода Co и Fe соединены последовательно и подсоединены к пуансонам пресса посредством молибденовых контактов и медных проводов.

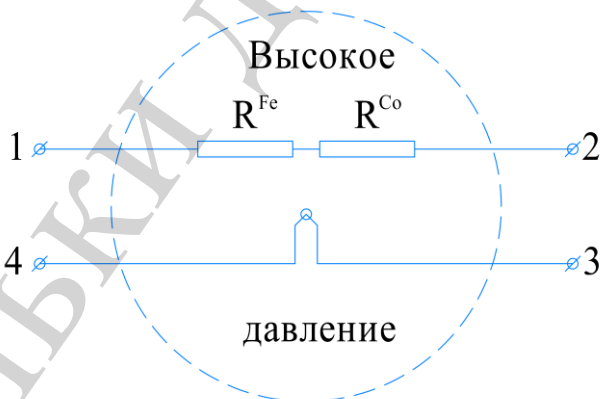


Рис. 7. Принципиальная электрическая схема соединения проводов железа и кобальта для датчика Co-Fe: 1, 2 – подключение датчика Co-Fe к пуансонам 1 и 2 пресса; 3, 4 – подключение термопарного датчика к пуансонам 3 и 4 пресса

Дифференциальный датчик давлений Co-Fe (рис. 6, 7) предназначен для фиксирования структурных превращений α - β в кобальте и α - γ в железе методом измерения электросопротивления. Последовательное соединение Co и Fe проводов с выводом цепи измерения через пуансоны позволяет с помощью двухконцового метода [21] определить скачки сопротивления при

трансформации кристаллических структур $\text{Co}^{\alpha\beta}$ (ГЦК→ГПУ) и $\text{Fe}^{\alpha\gamma}$ (ОЦК→ГЦК).

Ячейка Ag–Cu. Схема датчика плавления Ag–Cu представлена на рис. 8.

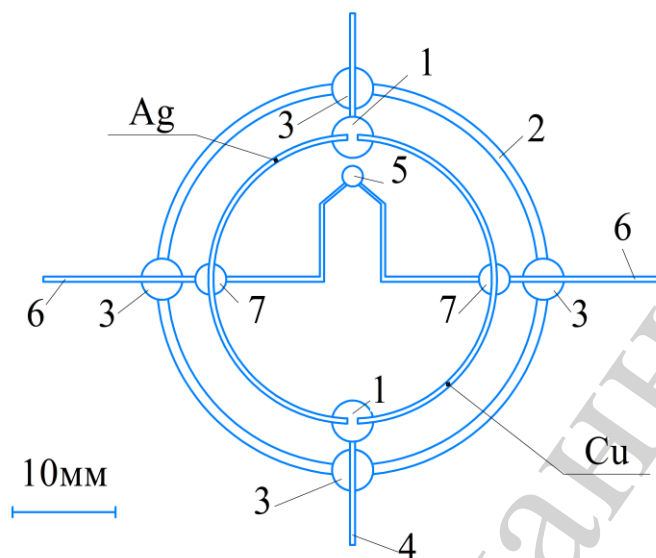


Рис. 8. Схема ячейки измерения давления датчиком Ag–Cu (диаметральный разрез нагревателя): 1 – графитовый контакт датчика Ag–Cu и вывод на пуансоны; 2 – графитовый нагреватель; 3 – электроизоляция (хлористый цезий) проволоки в местах выводов через графитовый нагреватель; 4 – выводы датчика Ag–Cu через электротехническую медь и графитовый контакт; 5 – спай термопары ПП1; 6 – выводы термопары; 7 – изоляция проводов термопары от проводов датчика (хлористый цезий)

Датчик Ag–Cu представляет собой проволоки равной длины ($L=60$ мм, $\varnothing 0,3$ мм), соединенные параллельно между собой с помощью графитового контакта с выводами из электротехнической меди. Последние подключает датчик к двум пуансонам, не предназначенным для резистивного нагрева ячейки шестипуансонного пресса. Провода серебра и меди, а также графитовые контакты и медные выводы из ячейки, изолированы от графитового нагревателя с помощью хлористого цезия. Выбор графита в качестве материала для контакта с медью и серебром обусловлен исключительно малой растворимостью углерода в этих металлах при температурах вплоть до плавления металлов.

Спай термопары типа ПП1, изготовленной из проволок платины и сплава платина-родий (PtRh10 %), расположен на расстоянии ~ 2 мм от графитового контакта 1 (рис. 8). Места пересечения провода датчика и термопары разделены электроизоляцией из хлористого цезия.

Принципиальная электрическая схема датчика Ag–Cu приведена на рис. 9; провода Ag и Cu соединены параллельно и подсоединены к пуансонам пресса посредством молибденовых переходных элементов к медным контактам из электротехнической меди.

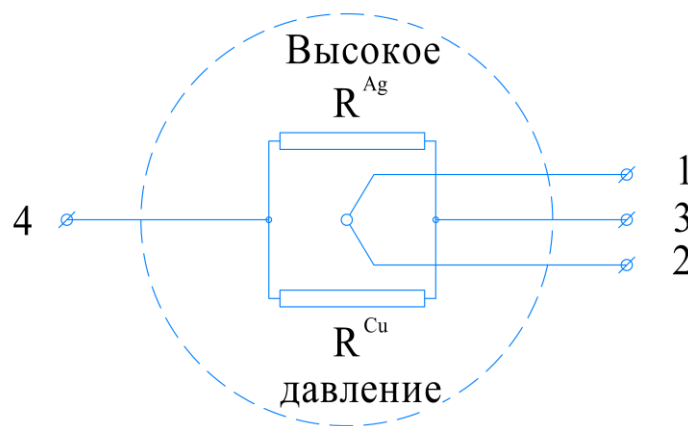


Рис. 9. Принципиальная электрическая схема соединения проводов меди и серебра для датчика плавления: 1, 2 – подключение термопарного датчика к пуансонам 1 и 2 пресса; 3, 4 – подключение датчика плавления Ag–Cu к пуансонам 3 и 4 пресса

Как видно из рис. 9, составляющие элементы R^{Ag} и R^{Cu} соединены параллельно в электрической схеме подключения и их суммарное сопротивление R определяется как:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R^{\text{Ag}}} + \frac{1}{R^{\text{Cu}}}. \quad (7)$$

Принцип работы датчика плавления Ag–Cu заключается в том, что в момент плавления меди и серебра измерительная цепь фиксирует разрыв контакта через R^{Ag} и R^{Cu} (рис. 7). Разрыв измерительной цепи при этом происходит из-за особенностей поведения в квазигидростатических условиях проводников с таким соотношением их линейных размеров, когда длина значительно превышает их диаметр. При таких условиях, по причине существования градиентов давления, жидкая фаза собирается в капли, происходит разрыв сплошности проводов Ag и Cu, и, как следствие, разрыв электрической цепи.

6. Построение нагрузочной характеристики на основании сигналов датчиков высоких давлений Co–Fe и Ag–Cu

При использовании резистивных датчиков давления Co–Fe и Ag–Cu было определено температуры фазовых превращений, что позволило определить создаваемое давление внутри ячейки АВТ. Сигналы датчика Co–Fe регистрируется прибором по схеме измерения рис. 8; измеряемое изменение напряжения при переходах $\alpha \rightarrow \beta$ -Co и $\alpha \rightarrow \gamma$ -Fe на выходе датчика составляет $\sim 0,3$ – $0,5$ и $\sim 0,2$ – $0,3$ мВ, соответственно.

На кривой записи сигнала датчика Co–Fe четко фиксируются скачки электрического сопротивления при повышении давления и температуры (рис. 10).

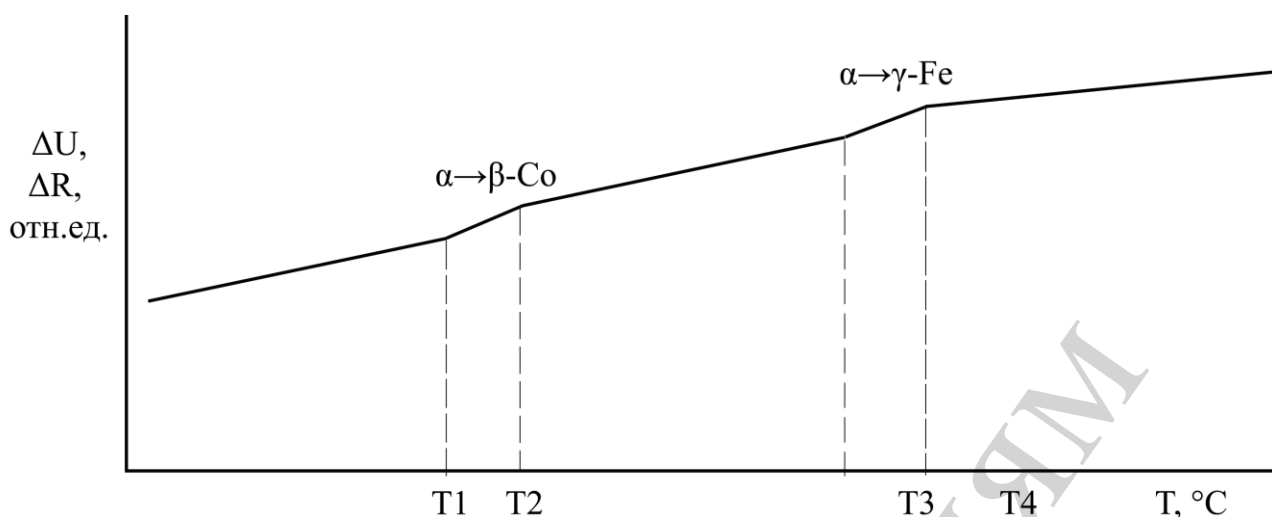


Рис. 10. Общий вид изменения сигнала датчика давления Co–Fe, скорость нагружения плунжеров 0,035 МН/сек, скорость нагрева $\sim 10\text{--}12$ град/сек, $T_1\text{--}T_2$ и $T_3\text{--}T_4$ температуры начала и конца фазовых превращений в кобальте и железе, соответственно

Разница интервалов $T_2\text{--}T_1$ и $T_4\text{--}T_3$ обычно не превышает $2\text{--}3$ $^{\circ}\text{C}$.

Для составных элементов датчика плавления Ag–Cu первым должно расплавиться серебро $T_{\text{пл.}}^{p=6.5\text{ГПа}} = 1305,7^{\circ}\text{C}$, в результате чего общая величина электрического сопротивления, определяемого двухконцовым методом в момент плавления, скачкообразно увеличивается. Значения температуры по показаниям термопары соответствуют скачку сопротивления, фиксируемому измерительной схемой, является первым значением, необходимым для определения разницы ΔT . Вторым значением является показания термопары при плавлении меди $T_{\text{пл.}}^{p=6.5\text{ГПа}} = 1313,5^{\circ}\text{C}$ при полном разрыве цепи измерения датчика Ag–Cu (рис. 8, 9).

Общая картина изменения сопротивления датчика Ag–Cu представлена на рис. 11.

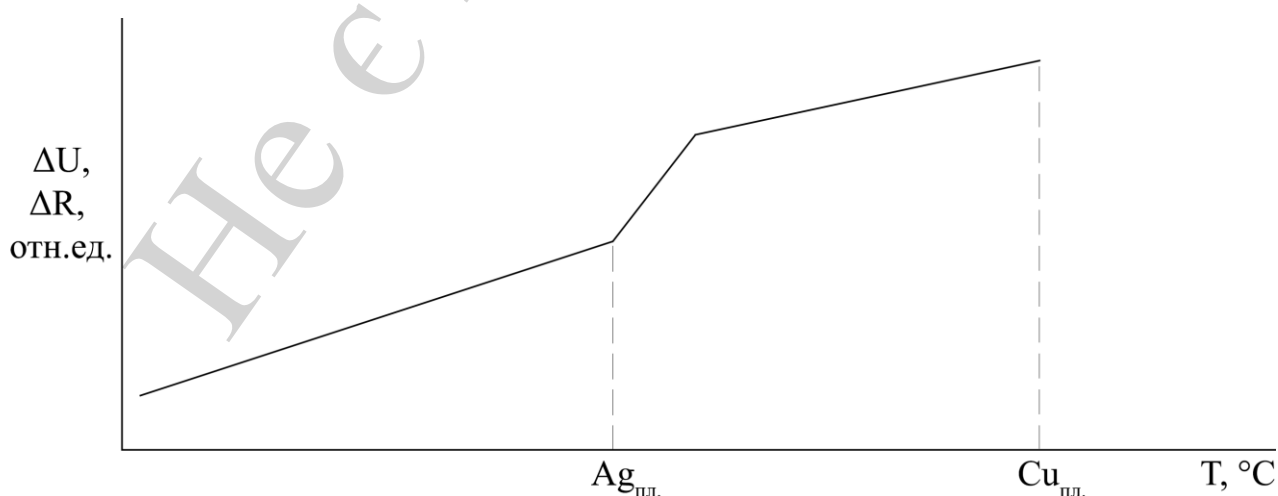


Рис. 11. Общий вид изменения сигнала датчика давления Ag–Cu, скорость нагружения плунжеров 0,035 МН/сек, скорость нагрева $\sim 10\text{--}12$ град/сек

Сигнал датчика давления и показания термпарного датчика фиксируются измерительными приборами с точностью: изменения напряжения на датчике Ag–Cu – ± 2 мкВ, термо-ЭДС термпары ПП1 – $\pm 5 \times 10^{-4}$ мВ.

Таким образом, дифференциальный метод измерения давления можно применить для измерения высоких квазигидростатических давления в диапазоне 4÷7 ГПа в ячейке шестипуансонного аппарата при повышенных значениях температуры.

Полученные данные были использованы для построения нагрузочной характеристики, которая приобретает вид, представленный на рис. 12.

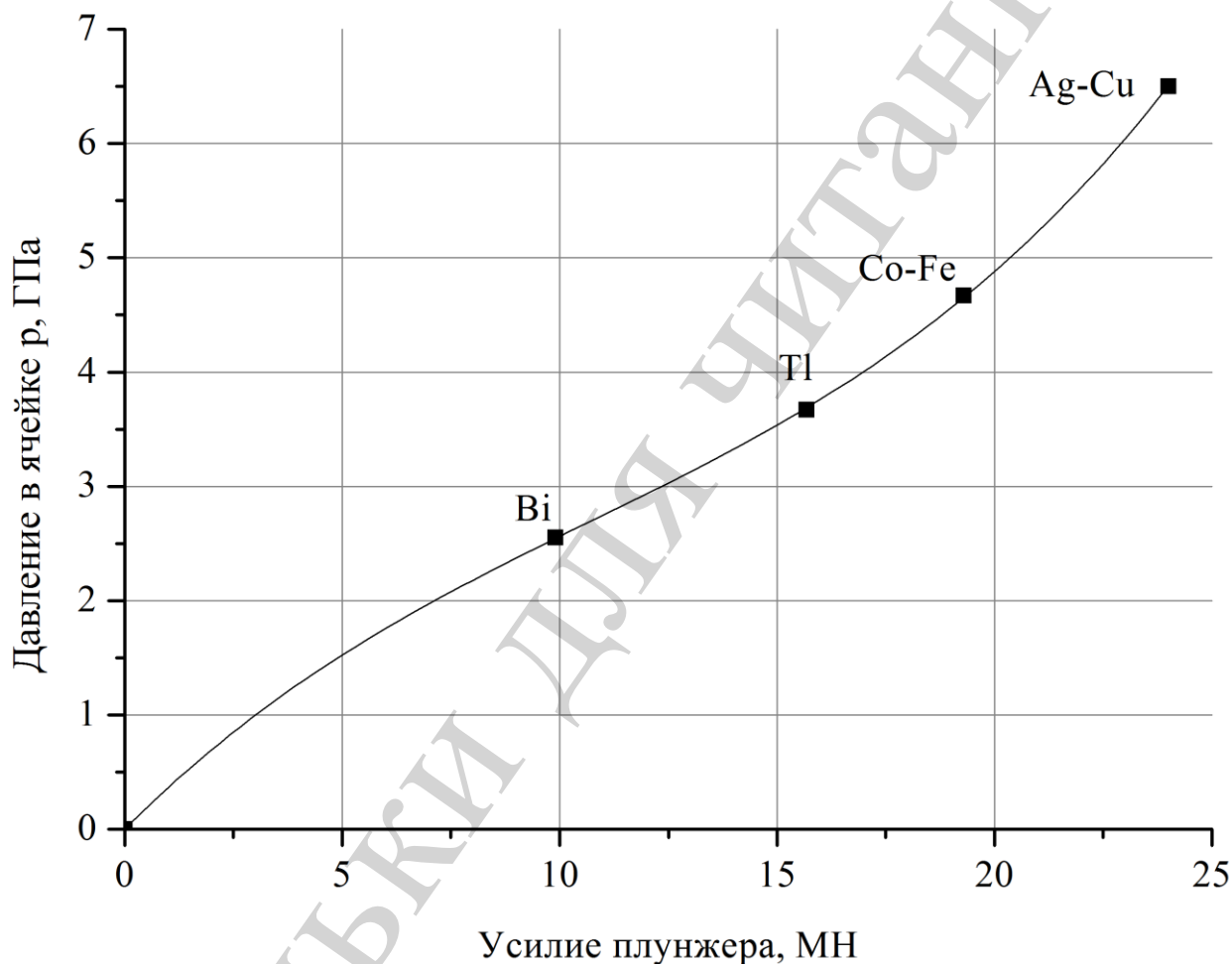


Рис. 12. Нагрузочная характеристика пресса CS-VII при использовании фиксированных точек фазовых переходов в висмуте и талии при комнатной температуре и дифференциальных разниц температур $\text{Co}^{\alpha-\beta}\text{--Fe}^{\alpha-\gamma}$ и $\text{Ag}^{\text{пл}}\text{--Cu}^{\text{пл}}$ (рис. 5) при $T=563,9\text{--}642,7$ °C – $p=4,67$ ГПа и при $T=1305,7\text{--}1313,5$ °C – $p=6,5$ ГПа, соответственно

Каждой калибровочной точке при определении нагрузочной характеристики (рис. 12) соответствует отдельный цикл нагружения калибровочной ячейки высокого давления. Определение давления при комнатной температуре по фазовым превращения в Bi (I–II) $2,55 \pm 0,01$ ГПа и

Tl (II–III) $3,67 \pm 0,03$ ГПа выполнялось с помощью резистометрии двухконцовым методом. Диаметр и длина датчика сопротивления составляли 0,3 и 2 мм, соответственно, а скорость нагружения плунжеров поддерживали 0,06–0,061 МН/сек. Фиксирование давления фазовых превращений относились к началу скачка сопротивления при фазовом переходе.

Включение нагрева для повышения температуры контейнера и калибровочной ячейки производили при достижении усилия 17,1 МН в каждом сжимающем плунжере. После чего нагружение пресса до конечного усилия сжатия производилось, со скоростью 0,035 МН/сек при скорости нагрева 10–12 град./сек.

7. Обсуждение результатов использования дифференциального метода определения давления датчиками Co–Fe и Ag–Cu

Использованная методика определения давления дифференциальным способом с помощью резистометрии при высоких температурах позволяет выполнять построения нагрузочных характеристик шестипуансонных прессовых установок. Такие АД последнее время широко используются как для получения алмазных шлифпорошков, так и для выращивания структурно-совершенных монокристаллов алмаза. Хотя такие прессовые установки высокопроизводительные и перспективны для разработки новых технологий и материалов, самой большой проблемой их использования является невозможность определения величин давления в ростовых ячейках. Контроль величин давлений в зависимости от используемых материалов для изготовления контейнеров и нажимных пуансонов, конфигурации рабочих элементов сжатия также является сложной задачей. Предлагаемый метод построения нагрузочных характеристик шестипуансонных аппаратов высоких давлений дает возможность достаточно просто решить эту проблему.

Таким образом, результаты проведенных исследований могут использоваться в области исследований физики высоких давлений. Также эта работа может быть полезными при разработке новых и получении уже известных сверхтвердых материалов. Применение предложенной методики позволит существенно повысить точность определения давлений в ячейках АД, что в свою очередь улучшит качественные показатели получаемых материалов.

Главным преимуществом использования дифференциального метода является то, что он позволяет учитывать влияние высоких температур на процесс создания давления в ячейках АД. Определения разницы температур фазовых превращений в реперных материалах под воздействием высокого давления позволяет проводить измерения с достаточно низкой погрешностью. Это обусловлено тем, что все составляющие паразитных ЭДС самоуничтожаются благодаря дифференциальной схеме. В связи с этим точность измерений ограничивается только классом точности измерительных приборов. Как следствие, преимуществом данной методики является тот факт, что резистивные датчики Co–Fe и Ag–Cu не нуждаются в калибровке. При этом, выше изложенные преимущества позволяют определять давления в ячейках

аппаратов с достаточно сложной конфигурацией нажимных частей, а также в тех аппаратах, где прямое подключение реперных датчиков невозможно в виду их конструкционных особенностей.

Однако существуют также недостатки в реализации данного метода. Самым существенным недостатком является высокая стоимость чистых материалов. Также, существуют определённые трудности, связанные с изготовлением проволоки с нужными геометрическими размерами, поскольку в большинстве случаев исходные материалы высокой чистоты (99,99 %) доступны в виде слитков или порошка. Также, установка датчиков в ячейке высокого давления и их подключение к измерительной системе приборов является достаточно трудоёмкой и хлопотной задачей.

В связи с перечисленными выше недостатками изложенная методика в будущем нуждается в некоторой доработке. Существует необходимость проведения дополнительных исследований с целью обеспечения простоты изготовления датчиков давления, выбора более дешёвых пар реперных материалов

8. Выводы

1. Применение датчиков Co–Fe предложенной конструкции позволяет определять значение давлений при температурах в диапазоне 500–700 °С по разнице точек фазовых превращений в реперных материалах. Для шестипуансонного АД определено значение высокого давления с использованием резистивного датчика при $T=563,9–642,7$ °С, что составило 4,67 ГПа. Использование датчика, изготовленного из материалов Ag–Cu позволяет определять значения давлений при высоких температурах 1300–1400 °С. Для шестипуансонного АД определено значение высокого давления с использованием при $T=1305,7–1313,5$ °С которое составило 6,5 ГПа.

2. Применение разработанной методики определения давлений с использованием метода резистометрии позволило построить нагрузочную характеристику для шестипуансонного аппарата высокого давления модели CS-VII при высоких температурах, создаваемых внутри ячейки высокого давления. Использование изложенной методики позволяет проводить измерение давлений в ячейках АД с погрешностью, которая ограничивается лишь классом точности контрольно-измерительной аппаратуры.

Литература

1. Новиков Н. В. Синтетические сверхтвёрдые материалы. Т. 1. Синтез сверхтвёрдых материалов. Киев: Наукова думка, 1986. 280 с.
2. The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa / Wang Y., Durham W. B., Getting I. C., Weidner D. J. // Review of Scientific Instruments. 2003. Vol. 74, Issue 6. P. 3002–3011. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1570948>
3. Pressure generation to 25 GPa using a cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6-6 assembly / Kawazoe T., Nishiyama N., Nishihara Y., Irifune T. //

High Pressure Research. 2010. Vol. 30, Issue 1. P. 167–174. doi: <https://doi.org/10.1080/08957950903503912>

4. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. 192 с.

5. Liebermann R. C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress // High Pressure Research. 2011. Vol. 31, Issue 4. P. 493–532. doi: <https://doi.org/10.1080/08957959.2011.618698>

6. Ступников В. А., Булычев Б. М. Высокие давления в химии. Алмаз и алмазоподобные материалы, технические и синтетические аспекты. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. 112 с.

7. Богданов С. П. Роль размера кристаллитов графитоподобного нитрида бора при нуклеации кубического нитрида бора // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 2. С. 274–280.

8. Cubic Press Machine Catalog. Guilin Guiye Machinery Co., Ltd. URL: <https://glguiye.en.made-in-china.com/Product-Catalogs/>

9. Методика дифференциального термического анализа при давлениях до 8 ГПа. Киев, 1989. 16 с.

10. Getting I. C., Kennedy G. C. Effect of Pressure on the emf of Chromel-Alumel and Platinum-Platinum 10% Rhodium Thermocouples // Journal of Applied Physics. 1970. Vol. 41, Issue 11. P. 4552–4562. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1658495>

11. Hanneman R. E., Strong H. M. Pressure Dependence of the emf of Thermocouples // Journal of Applied Physics. 1966. Vol. 37, Issue 2. P. 612–614. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1708224>

12. Спосіб калібрування високого тиску до 6,5 ГПа в контейнерах із квазігідростатичними передавальними середовищами шестипуансонних кубічних пресів: Пат. № 132612 UA. МПК B01J 3/06. № u201806114; заявл. 01.06.2018; опубл. 11.03.2019, Бюл. № 5.

13. Сонин В. М., Сокол А. Г. Разработка ДТА на монопуансонном аппарате высокого давления // Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1993. С. 78–82.

14. Измерение высоких квазигидростатических давлений до 7 ГПа дифференциальным методом при температурах до 1400 °С / Новиков Н. В., Ивахенко С. А., Чипенко Г. В., Белоусов И. С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311, № 6. С. 1368–1371.

15. Измерение давления дифференциальным методом по кривым плавления свинца и цинка. Обработка материалов при высоком давлении / Ивахненко С. И., Чипенко Г. В., Белоусов И. С., Заневский О. А. // Сборник научных трудов АН УССР, ИПМ АН УССР. 1987.

16. Claussen W. F. High Pressure Measurement / A. A. Giardini, E. C. Lloyd (Eds.). Washington: Butterworths, 1963. P. 125.

17. Кенеди Д., Ньютон Р. В. Твердые тела под высоким давлением / ред. А. П. Виноградов. М.: Мир, 1966. 167 с.

18. Kaufman L., Clougherty E. V., Weiss R. J. The lattice stability of metals – III. Iron // *Acta Metallurgica*. 1963. Vol. 11, Issue 5. P. 323–335. doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90157-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90157-3)
19. Bundy F. P., Strong H. M. Behavior of Metals at High Temperatures and Pressures // *Solid State Physics*. 1962. P. 81–146. doi: [https://doi.org/10.1016/s0081-1947\(08\)60456-7](https://doi.org/10.1016/s0081-1947(08)60456-7)
20. Akella J., Kennedy G. C. Melting of gold, silver, and copper-proposal for a new high-pressure calibration scale // *Journal of Geophysical Research*. 1971. Vol. 76, Issue 20. P. 4969–4977. doi: <https://doi.org/10.1029/jb076i020p04969>
21. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1985. 264 с.